# DICHTEBESTIMMUNGEN VON GESÄTTIGTEN DÄMPFEN UND FLÜSSIGKEITEN.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT SECTION II

DER

LUDWIGS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

EINGEREICHT AM 6. MÄRZ 1899

VON

**RUDOLF FREIHERRN VON HIRSCH.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

---

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1899.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

## Einleitung.

Die specifischen Volumina der gesättigten Dämpfe und der Flüssigkeiten unter Sättigungsdruck spielen einestheils in den Gleichungen der Thermodynamik eine Rolle, andererseits scheinen sie geeignet, über den Zusammenhang des flüssigen und dampfförmigen Aggregatzustandes wichtige Aufschlüsse zu geben.

Dennoch umfasst die experimentelle Untersuchung verhältnissmässig wenige Stoffe und ist auch für diese nur innerhalb enger Temperaturgrenzen ausgeführt; besonders für hohe Temperaturen sind die vorliegenden Resultate so wenig zahlreich, dass weitere Bestimmungen als wünschenswerth erscheinen.

Die angewandten Versuchsmethoden unterscheiden sich wenig voneinander:

Das specifische Volumen der Flüssigkeiten unter ihrer Maximalspannung ergiebt sich für niedere Temperaturen mit grosser Annäherung aus den gewöhnlichen Messungen des Ausdehnungscoefficienten, wie dieselben mit Hülfe von Dilatometern oder nach dem Princip der communicirenden Röhren in grosser Zahl ausgeführt sind. Denn da bei niederen Temperaturen der Sättigungsdruck von dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck wenig verschieden ist und dieser geringe Unterschied den Werth der Flüssigkeitsdichte kaum beeinflusst, so können die bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Resultate auch für den gesättigten Zustand als gültig angesehen werden. Abgesehen von den sehr zahlreichen Versuchen für Wasser und Quecksilber gehören hierher besonders die Bestimmungen von Kopp[1])

1) H. Kopp, Pogg. Ann. **72.** p. 1 u. 237. 1847.

und Pierre[1]) für zahlreiche organische Flüssigkeiten. Die Versuche zur Bestimmung der Aenderungen des Ausdehnungscoefficienten mit dem Druck liefern die gesuchte Grösse auch für höhere Temperaturen, wenn der angewandte Druck der herrschenden Temperatur als Maximalspannung entspricht. So lässt sich aus den Versuchen von Amagat[2]) die gesättigte Flüssigkeitsdichte für eine Reihe von Substanzen entnehmen, wenn dieselben auch nicht eigentlich zu diesem Zweck angestellt sind. Battelli[3]) benutzt geschlossene Dilatometer, in deren oberstem Ende sich stets etwas Dampf befindet, damit die Flüssigkeit unter Sättigungsdruck stehe, aber nie soviel, dass durch Verdampfen ein nennenswerther Fehler entstehen könnte. Weitere Bestimmungen, bei denen sich zugleich das specifische Volumen des Dampfes ergiebt, werden im Folgenden noch erwähnt werden.

Diese letztere Grösse ist der Gegenstand einer viel grösseren Anzahl von Untersuchungen gewesen, seitdem die Erkenntniss der Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz das Studium der nahezu gesättigten und schliesslich der gesättigten Zustände in den Vordergrund des Interesses gerückt hat; die Methode der Untersuchung wurde zunächst den Dichtemessungen an ungesättigten Dämpfen vollständig nachgebildet.

Die Dumas'sche Methode wurde nur von Pérot[4]) angewandt, wobei er den Glasballon leergepumpt in den gesättigten Dampf brachte und, nachdem er sich gefüllt hatte, auf elektrischem Wege die Spitze zuschmolz.

Alle anderen Beobachter folgen im wesentlichen der Gay-Lussac'schen Methode: Bestimmung des Volumens einer gewogenen Dampfmenge im Toricelli'schen Vacuum. Die einzige Schwierigkeit liegt hierbei in der genauen Bestimmung des Sättigungspunktes.

Fairbairu und Tate[5]), von denen die ersten genauen

1) J. Pierre, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **15.** p. 325. 1845; **19.** p. 193. 1847; **20.** p. 5. 1847; **21.** p. 336. 1847; **31.** p. 118. 1851; **33.** p. 199. 1851.

2) E. H. Amagat, Ann. de Chim. et de Phys. (6) **29.** p. 68. 1893.

3) A. Battelli, Phys. Rev. **1.** p. 264. 1892.

4) A. Pérot, Compt. rend. **102.** p. 1369. 1886.

5) Fairbairu u. Tate, Phil. Trans. p. 188. 1860; Phil. Mag. (4) **21.** p. 230. 1861.

Messungen stammen, bedienen sich zu diesem Zweck folgenden Kriteriums: Befindet sich auf dem abschliessenden Quecksilber der Versuchsröhre aussen dieselbe Flüssigkeit wie innen, so herrscht beiderseits der Druck des gesättigten Dampfes; sobald aber im Innenrohr alle Flüssigkeit verdampft ist, wird hier der Druck geringer als die Maximalspannung, das Quecksilber steigt in die Röhre und zeigt so den Sättigungspunkt an. Die späteren Autoren beobachten meist direct das Verschwinden der Flüssigkeit bez. das Auftreten des ersten Beschlages im Rohr. Da der Druck, der hierbei meist direct manometrisch gemessen wurde, bei beginnender Verflüssigung constant wird, so liefert auch er ein Kriterium des Sättigungspunktes. Die wichtigsten hierher gehörigen Messungen stammen von Wüllner und Grotrian[1]), Herwig[2]), Cailletet und Matthias[3]), Battelli.[4]) Diese Versuche zeigen jedoch, dass der Punkt der beginnenden Verflüssigung, der vollständigen Verdampfung und der eigentlichen Sättigung, bei welcher der Druck constant wird, nicht ganz übereinstimmen; die Bestimmung des Sättigungspunktes bleibt also immer etwas unsicher. Deshalb haben verschiedene Autoren ihre direct erhaltenen Resultate mit der sogenannten Isothermenmethode combinirt: In einem Coordinatensystem, dessen Variable Druck und specifisches Volumen sind, zeigen die Isothermen einer Substanz nämlich die in der Fig. 1 angedeutete Gestalt, die Curven sind in ihren Sättigungspunkten ($a$) geknickt. Da der Verlauf derselben im Gebiet des überhitzten Dampfes ($a\,b$) durch die Versuche bestimmt ist, ebenso ihr

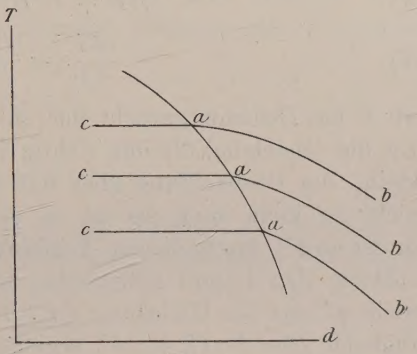


Fig. 1.

1) A. Wüllner u. O. Grotrian, Wied. Ann. **11.** p. 550. 1880.
2) H. Herwig, Pogg. Ann. **137.** p. 19. 1869.
3) L. Cailletet u. E. Matthias, Journ. de Phys. (2) **5.** p. 549. 1886.
4) A. Battelli, Phys. Rev. **1.** und **2.** 1892. Auszug der in d. Memorie del Academia di Torino erschienenen Arbeit.

horizontaler Theil ($a\,c$), der dem Sättigungsdruck entspricht, so lässt sich der Sättigungspunkt aus der Zeichnung entnehmen.

Befinden sich im Augenblick der Messung Dampf und Flüssigkeit im Rohr, so herrscht sicher der gesättigte Zustand, obige Schwierigkeit fällt also hinweg. Dagegen ist zunächst nicht bekannt, wie sich das Gewicht der in das Rohr eingefüllten Substanz auf Dampf und Flüssigkeit vertheilt; um das specifische Volumen des Dampfes zu erhalten, ist daher stets eine zweite Beobachtung nöthig. Amagat[1]), der diese Aenderung der Methode anwandte, maass zuerst das Volumen von Flüssigkeit ($V$) und Dampf ($V'$), verflüssigte sodann durch äusseren Druck etwas Dampf, wodurch sich die Volumina um $dV$ bez. $dV'$ änderten und bestimmte die Dichten $D$ und $D'$ aus den Gleichungen:

$$V D + V' D' = P, \tag{1}$$

$$\frac{dV}{dV'} = \frac{D'}{D}, \tag{2}$$

wo $P$ das Gesammtgewicht der eingefüllten Substanz bedeutet. Da die Gleichung (2) nur richtig ist, wenn $dV$ und $dV'$ sehr klein, die Beobachtung aber nur genau, wenn diese Grössen nicht zu klein sind, so ist es vorzuziehen, nach einem von S. Young[1]) angegebenen Verfahren, nach der ersten Beobachtung den Dampf vollständig zu verflüssigen und sein Gewicht $p'$ aus der Gleichung $dV . D = p'$ abzuleiten, wobei sich zugleich $D = P : (V + dV)$ ergiebt; das gesuchte $D'$ ist dann $= p' / V'$.

Die von S. Young später angewandte Methode[2]) liefert genauere Werthe von $D'$, indem sie die specifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit ebenfalls zugleich bestimmt. Ein weiterer Vortheil des Verfahrens liegt in der Vermeidung des Quecksilberabschlusses, der die früheren Methoden auf Substanzen beschränkt, die chemisch nicht auf Quecksilber einwirken, abgesehen von dem durch den Quecksilberdampf hervorgerufenen Fehler, der zu hohe Temperaturen ausschliesst.

---

1) E. H. Amagat, Journ. de Phys. (3) **1.** p. 288. 1892.

2) S. Young, Phil. Trans. **176.** p. 123. 1886.

3) S. Young, Journ. of the Chemical Society of London **59.** p. 37 ff. 1891.

Das Verfahren ist folgendes: In einer beiderseitig zugeschmolzenen Röhre befindet sich Flüssigkeit und darüber Dampf; da die Röhre calibrirt ist, so ergiebt sich aus dem bei gewöhnlicher Temperatur abgelesenen Stand das Gewicht $p$ der Füllung. Die Röhre ist oben von einem Heizmantel, unten von einem kühlenden Bade umgeben, in welchen sie so verschoben werden kann, dass sie die folgenden Stellungen einnimmt:

1. Rohr ganz im Heizmantel, Temperatur überall $= T$. Das abgelesene Volumen der Flüssigkeit $V'_T$ entspricht nicht der eingefüllten Gewichtsmenge $p$, da ein Theil derselben verdampft ist; bedeutet $Ve$ das abgelesene Volumen des Dampfes, $r$ das Verhältniss der specifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf bei $T^0$, so ist dieser Theil gleich einer Quantität Substanz, welche im flüssigen Zustand das Volumen $Ve/r$ einnehmen würde. Das specifische Volumen der Flüssigkeit bei $T^0$ ist also:

$$S_T = \frac{V_T}{r},$$

wenn

$$V_T = V'_T + \frac{Ve}{r}. \tag{I}$$

2. Stellung: Rohr bis $a$ im Kühlbad (Temperatur $t$), darüber im Heizmantel; die Flüssigkeit steht bis $b$ (vgl. Fig. 2).

3. Stellung: Rohr bis $a'$ im Kühlbad, darüber im Heizmantel; die Flüssigkeit steht bis $b'$.

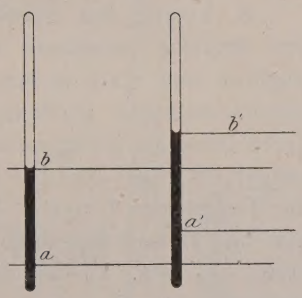


Fig. 2.

$Va$ bedeute das Volumen zwischen $a$ und $a'$, $Vb$ dasjenige zwischen $b$ und $b'$.

Beim Uebergang aus Stellung 2 in Stellung 3 ist das Flüssigkeitsvolumen $Va$ von der Temperatur $t$ in die Temperatur $T$ gebracht worden; hierbei hat es sich um $V_b$ ausgedehnt, wobei jedoch das Volumen $Vb/r$ des gleichzeitig verflüssigten Dampfes eingerechnet ist. Durch Ausdehnung der Flüssigkeit allein hat sich also beim Uebergang aus Temperatur $t$ in Temperatur $T$ das Volumen $Va$ zu $Va + Vb - Vb/r$ vermehrt. In demselben Verhältniss

muss sich beim gleichen Temperaturwechsel das Volumen der ganzen Flüssigkeit ändern, also

$$(II) \qquad V_T = \frac{V t}{V a}\left(V a + V b - \frac{V b}{r}\right),$$

wobei $V_t$ das Volumen der Flüssigkeit bei der niederen Temperatur $t$ bedeutet. Letzteres wird in der vierten Stellung der Röhre bestimmt, wenn nämlich dieselbe ganz im Kühlbad steht. Bei dieser niederen Temperatur ist im Rohr so verschwindend wenig Dampf vorhanden, dass $V_t$ unmittelbar aus der Beobachtung entnommen werden kann.

Aus den Gleichungen (I) und (II) ergiebt sich

$$(1) \qquad V_T = \frac{V_t[V_e(V_a + V_b) + V_b V_T']}{V_b V_t + V_e V_a}$$

$$(2\,b) \qquad r = \frac{V e}{V_T - V_T'}$$

und hieraus die specifischen Volumina der Flüssigkeit $S_T = V_{T|p}$ und des Dampfes $s_T = r \,.\, S_T$.

Bei dieser Anordnung ist vorausgesetzt, dass in den Stellungen 2 und 3 der Temperaturübergang bei $a$ und $a'$ immer der gleiche sei; diese Bedingung ist schwer mit Sicherheit zu erfüllen; ausserdem stellen die grossen Temperaturunterschiede an entgegengesetzten Rohrenden an die Zähigkeit des Glases hohe Ansprüche.

S. Young hat daher die Methode nochmals abgeändert und zugleich bedeutend vereinfacht, indem er das Kühlbad wegliess und statt dessen die Röhre mit zwei verschiedenen Gewichtsmengen nacheinander füllte.[1]) Mit jeder Füllung, deren Gewichte $p$ bez. $p'$ seien, wird eine einzige Beobachtung ausgeführt, bei der das Rohr vollständig im Heizmantel von der Temperatur $T$ steht. Aus ihr ergeben sich die von Flüssigkeit und Dampf eingenommenen Volumina, $V_a$ bez. $V_b$ für die erste, $V_a'$ bez. $V_b'$ für die zweite Füllung. Bildet man die Grössen

$$S a = \frac{V a}{p}, \qquad S b = \frac{V b}{p},$$

$$S a' = \frac{V' a}{p'}, \qquad S b = \frac{V' b}{p'},$$

1) S. Young, Journ. of the Chemical Society of London **59**. p. 911 ff. 1891.

so ist $S_b$ bei der ersten Füllung das aus der Gewichtseinheit entwickelte Dampfvolumen, $Sa$ die von der Gewichtseinheit übrig bleibende Flüssigkeit; also das specifische Volumen der Flüssigkeit, d. h. das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit

$$S = Sa + S_{b/r},$$

wo $r$ das Verhältniss der specifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit bedeutet. Dieselbe Betrachtung, auf die zweite Füllung angewendet, ergiebt

$$S = S'_a + S'_{b/r}.$$

Aus beiden Gleichungen berechnet sich

$$S = \frac{S_a S'_b - S_a' S_b}{S'_b - S_b},$$

$$r = \frac{S_b}{S - S_a} = \frac{S'_b}{S - S_a'}$$

und $s = r \,.\, S.$

Diese zuletzt beschriebene Methode, welche sich durch Einfachheit der Beobachtung sowie Genauigkeit der Resultate vor allen übrigen auszeichnet, wurde bei den folgenden Versuchen allein angewandt. Der hierbei benutzte Apparat, welcher bis auf einige geringfügige Aenderungen nach den Angaben von S. Young[1]) angefertigt wurde, soll hier näher beschrieben werden (vgl. Fig. 3).

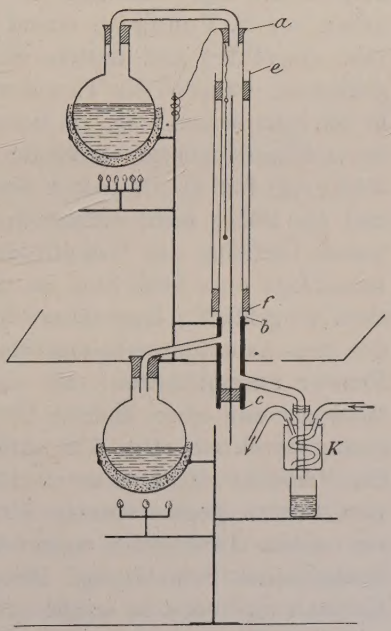


Fig. 3.

Ein vertical stehendes, etwa 20 mm weites, 60 cm langes Rohr aus dickwandigem, schwer schmelzbarem Glase (Verbrennungsrohr $ab$) war in einen kurzen Messingansatz ($bc$) eingekittet; der-

1) S. Young, Journ. Chem. Soc. 59. p. 37. 1891.

selbe trug zwei seitliche Ansatzrohre, von denen das eine zu einer Kühlschlange *k*, das andere zu einem Kolben führte, der die zur Herstellung der hohen Temperaturen dienenden Siedeflüssigkeiten enthielt. Mit einem ebensolchen Kolben war das obere Ende der Röhre *ab* durch ein doppelt gebogenes Messingrohr verbunden. (Diese Theile wurden aus Metall angefertigt, weil an den Ansatzstellen und Biegungen das Glas öfters sprang.) Die Röhren sind in die Siedekolben mittels durchbohrter Korke eingesetzt; bei hohen Temperaturen werden dieselben bald undicht und brüchig und müssen deshalb beständig gewechselt werden. Die Kolben stehen in Sandbädern und werden durch starke Bunsenbrenner erhitzt. Das Dampfrohr *a b* ist von einem weiteren Schutzrohr *e f* umgeben, welches durch Korke auf diesem gehalten wird. Ausserdem sind, ebenfalls zum Schutz gegen Abkühlung nach aussen, alle erwärmten Theile des Apparates mit dickem Asbestpapier umwickelt. Das Versuchsrohr wurde anfangs nach den Angaben von S. Young an einem Stiel von unten in das Dampfrohr eingeführt und mittels eines durchbohrten Korkes festgeklemmt, während ein Thermometer von oben an einem Draht in den Dampfraum hing. Zu diesem Zweck war die Versuchsröhre bei *m* eingeschmolzen, sodass ihr unterer Theil nur als Handgriff diente (vgl. Fig. 4). Da jedoch der Kork beständig undicht wurde und die Röhre nicht ordentlich festhielt, so wurde später die untere Oeffnung des Dampfrohres ganz verschlossen, die Versuchsröhre aber ohne Stiel an das Thermometer gebunden von oben eingeführt. Gegenüber der Flüssigkeitsoberfläche *o* ist aus der Asbestumwickelung vorne und hinten ein längliches Fenster ausgeschnitten; das eine dient zur Beleuchtung des Meniscus mit einer kleinen Glühlampe, das andere zur Ablesung durch ein etwa 5 m entferntes Fernrohr. Da während der Versuche die Drucke im Rohr sehr gross werden, so ist zum Schutz gegen etwaige Explosionen der ganze Apparat von einem Drahtgitter umgeben. Der Gang der Versuche bedarf keiner Erläuterung. Bringt man die Flüssigkeit in den Kolben zum Sieden, so erfüllt sich der Innenraum des Apparates mit einem Dampfstrom von constanter Temperatur; diese sowie der Stand des Flüssigkeitsmeniscus in der Röhre werden abgelesen. Der verbrauchte Dampf strömt durch die von kaltem

Wasser umflossene Kühlschlange ab und wird in einem unterstellten Gefäss als lauwarme Flüssigkeit wiedergewonnen, welche sofort zur Wiederholung des Versuches benutzt werden kann.

Der beschriebene Apparat zeigt zum Unterschied von dem von Young angegebenen zwei Siedekolben. Die Nothwendigkeit derselben wurde durch einige Versuche mit einem anfangs benutzten ähnlichen Apparate festgestellt, welcher gestattete, die Temperatur an verschiedenen Stellen des Dampfrohres zu messen. Brachte man Thermometer in die Stellungen 1, 2, 3, 4, so zeigte sich bei den beiden letzteren die Temperatur etwas niedriger als bei den ersten (vgl. Fig. 5). Leitete man den Dampf

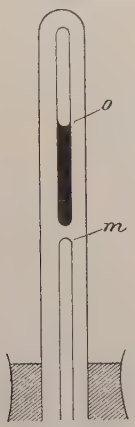



Fig. 4.

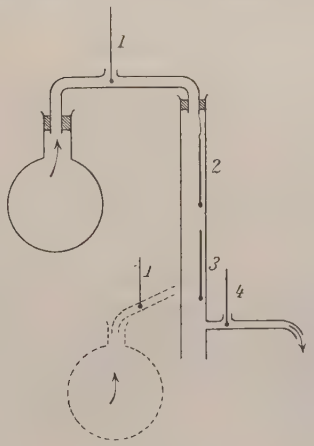



Fig. 5.

von unten oder seitwärts ein, so heizte er noch schlechter, während die Anordnung mit zwei Siedekolben eine vollkommen gleichmässige Temperatur erzeugte. Der untere Kolben, welcher also nur als Nachheizung dient, enthielt stets weniger Siedeflüssigkeit als der obere (etwa $^1/_2$ *l* zu $^3/_4$ *l*), er wurde durch einen dreifachen Bunsenbrenner erwärmt, der obere durch einen sechsfachen. Dass im Dampfrohr die Temperatur überall gleich sei, ist von grosser Wichtigkeit, da sich sonst an den kälteren Stellen im Versuchsrohr Dampf condensirt, wodurch die Resultate vollständig falsch werden können. (In dem endgültigen Apparate wurden alle Oeffnungen zur Einbringung von Thermometern weggelassen, um nicht zu viele undichte Korkverschlüsse zu haben.)

Die Füllung der Versuchsröhren mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten geschah nach der von Young angegebenen Methode.[1]) Ein Glasrohr von $2^1/_2$ bis 5 mm innerem Durchmesser und etwa 5 mm Wandstärke (vgl. Fig. 6) wurde mit einer Millimetertheilung versehen und mittels Quecksilberfadens calibrirt. Hierauf wurde die Röhre etwa 30 cm von einem Ende zugeschmolzen (bei *a*), sodass das Stück *a b* den Stiel bildete; bei den späteren Versuchen, wo derselbe weggelassen wurde, zog man die Röhre bei *a* ab. Das Ende bei *a* wurde mit Quecksilber ausgewogen und auf das sorgfältig gereinigte Rohr bei *c* der nebenbei abgebildete Ansatz aufgeschmolzen. Nachdem der ausgebauchte Theil desselben etwa zur Hälfte mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt war, wurde die Oeffnung *o* mit einer Quecksilberpumpe verbunden und das Rohr ausgepumpt. Befindet sich die Oeffnung des kleinen Rohrstückes *r* unter der Oberfläche der Flüssigkeit, so saugt es dieselbe jetzt ein, ist eine genügende Quantität eingedrungen, so dreht man das Rohr, sodass die Oeffnung von *r* jetzt über dem Niveau der Flüssigkeit steht und die Saugewirkung aufhört. Nach einigen Stössen der Luftpumpe wird sodann das Ansatzstück an der zu diesem Zweck verengten Stelle *e* abgeschmolzen. Nachdem man der Flüssigkeit einige Stunden Zeit gelassen hat, an den Wänden herabzufliessen, wird der Stand bei Zimmertemperatur abgelesen und hieraus mittels des bekannten specifischen Gewichtes das Gewicht der Füllung berechnet. Hierauf wird die Röhre umgekehrt und jetzt mittels des bekannten Gewichtes der Füllung das Volumen des anderen Endes bestimmt. Diese Methode der Füllung ist nicht gerade sehr einfach, dafür leistet sie aber Gewähr, dass die Luft aus der Röhre vollkommen entfernt ist, und die Substanz, welche ja nur mit den Rohrwänden in Berührung kommt, nicht verunreinigt wird (vgl. Fig. 7).

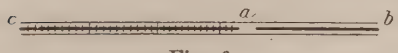


Fig. 6.

Fig. 7.

1) S. Young, Journ. Chem. Soc. **59**. p. 37ff. 1891.

Die Versuchsrohre sollten nicht weniger als 3 mm inneren Durchmesser haben. Ist nämlich der Apparat in Thätigkeit gesetzt, so geräth die zu prüfende Flüssigkeit ins Sieden; es steigen hauptsächlich aus dem unterem Ende Blasen auf, da hier die Wandfläche, an der sich der Dampf entwickelt, am grössten ist. Sind nun die Röhren sehr eng, so füllen die entstehenden Blasen ihren unteren Theil oft ganz aus und schieben nun die Flüssigkeit vor sich her, was die Ablesung vereitelt oder, wenn es gelingt, die Flüssigkeit durch Erschüttern des Apparates herabzubringen, doch wesentlich stört.

Als Siedeflüssigkeiten wurden folgende Substanzen verwendet:

| | |
|---|---|
| Dimethylanilin | (Siedepunkt 190°) |
| Diäthylanilin | (Siedepunkt 212°) |
| Benzoesäureisobutylester | (Siedepunkt 237°) |
| Bromnaphtalin | (Siedepunkt 276°) |

Die drei ersten Substanzen sieden sehr constant, Bromnaphtalin dagegen zersetzt sich sehr stark, sodass die Temperatur während eines Versuches nie ganz constant wird, besonders wenn man den in den Kolben bleibenden Rest der Flüssigkeit nicht jedesmal entfernt und nur das Destillat verwendet; thut man dies, so braucht man sehr grosse Mengen Substanz; auch der sehr unangenehme Geruch des Bromnaphtalins, der ein längeres Arbeiten in diesen Dämpfen erschwert, lässt es als Siedeflüssigkeit wenig geeignet erscheinen.

Die verwendeten acht Stickstoffthermometer zeigten bei den höchsten Temperaturen Abweichungen bis zu 2°. Ihre Angaben wurden daher verglichen und stets die mittlere Temperatur, auf ganze Grade abgerundet, angegeben. Da die Aenderung des specifischen Volumens für 1° innerhalb des unvermeidlichen Fehlers liegt, so beeinträchtigt dies die Genauigkeit des schliesslichen Resultates nicht. Dagegen ändert sich, besonders bei hohen Temperaturen, das direct abgelesene Volumen schon bei geringen Temperaturschwankungen, zusammengehörige Messungen an verschiedenen Füllungen, aus welchen die gesuchte Grösse berechnet wird, sollten daher bei möglichst genau gleichen Temperaturen gemacht werden. Bei constant siedenden Heizflüssigkeiten hat dies keine Schwierigkeit: man liest einfach ab, nachdem die Temperatur constant

geworden ist und nimmt, wenn die Angaben der verwendeten Temperaturen auseinander gehen, deren Mittelwerth als richtig an.

Bei dem nicht constant siedenden Bromnaphtalin wurden die Angaben der Thermometer direct verglichen, indem dieselben zusammen in das Dampfrohr gebracht wurden.

| 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|
| 273,0 | 275,0 | 274,4 |
| 274,0 | 275,9 | 275,3 |
| 275,0 | 276,7 | 276,2 |
| 276,0 | 277,5 | 277,2 |
| 277,0 | 278,5 | 278,2 |

Obenstehende Tabelle zeigt das Resultat für drei Thermometer als Beispiel. Bei den eigentlichen Versuchen wurde der Flüssigkeitsstand jetzt abgelesen, wenn

Thermometer 1 275,0° bez.
Thermometer 2 276,7° bez.
Thermometer 3 276,2°

zeigte und als zugehörige Temperatur der Mittelwerth 276° angegeben.

Betreffs der Berechnung der Versuche ist folgendes zu erwähnen:

Alle Volumina sind auf $^1/_{10}$ cmm genau bestimmt und hieraus die Grössen $S_a$ und $S_b$ auf 4 Decimalstellen ausgerechnet; die vierte Stelle, welche keinen Anspruch auf Richtigkeit machen kann, ist in dem nach der Formel

$$S = \frac{S_a \; S_b' - S_a' \, S_b}{S_b' - S_b}$$

berechneten Werth des specifischen Volumens weggelassen. Ein immerhin möglicher Ablesefehler von $^1/_{10}$ mm macht sich bereits in der dritten Decimale bemerkbar, deren Einheiten daher nicht als sicher betrachtet werden können.

Die Berechnung von

$$r = \frac{S_b}{S - S_a}$$

wird um so ungenauer, je kleiner $S - S_a$ ist, d. h. je weniger Substanz verdampft ist. Die Methode ist daher nur für Tempe-

raturen erheblich über dem normalen Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz anwendbar.

Wird $S$ zu gross gefunden, so muss $r$ zu klein ausfallen und umgekehrt. Das specifische Volumen des Dampfes, auf das es eigentlich ankommt, $s = r \,.\, S$, ist daher immer weniger ungenau als $r$.

Es wurden folgende Correctionen angebracht.

1. Correction wegen des Caliberfehlers des Rohres.

2. Correction wegen des Meniscus (stets als $^1/_3$ Grundfläche-Höhe berechnet.) Dieselbe Correction wurde auch bei der Calibrirung mit Quecksilber angewendet.

3. Eine Correction wegen Ausdehnung des Glases war nicht nöthig, da dieselbe auch bei den grössten Werthen der Volumina (2000 cmm) mit dem gewöhnlichen Ausdehnungscoefficienten des Glases 0,000025, erst 0,05 cmm ausmacht, während alle Volumina nur auf 0,1 cmm berechnet sind.

4. Die wichtigste Correction ist die wegen des bei Zimmertemperatur im Rohr vorhandenen Dampfes, welche bei der Gewichtsbestimmung einige Milligramm ausmachen kann. Sie beeinflusst den Werth von $S$ fast gar nicht, den von $r$ sehr stark, um so stärker je grösser $r$, also je niedriger die Temperatur ist.

Bei dieser Correction wurde für den Dampf stets die normale Dichte angenommen, d. h. das halbe Moleculargewicht multiplicirt mit der Dichte des Wasserstoffs, 0,0008988.

Alle Versuche wurden mindestens dreimal, und wenn die Resultate schlecht übereinstimmten, noch öfter wiederholt.

Um $S$ aus den Versuchen mehrere Male zu berechnen, müssen mindestens drei verschiedene Füllungen untersucht werden, wie dies bei der einen Hälfte der geprüften Substanzen auch geschah; da aber in der Gleichung

$$S = \frac{S_a S'_b - S'_a S_b}{S'_b - S_b}$$

$S'_b - S_b$ nicht zu klein werden darf, so können nur solche Werthe zur Berechnung combinirt werden, bei welchen die Füllungen erheblich voneinander abweichen. Da die mehrmals berechneten Werthe von $S$ stets gut miteinander übereinstimmten, so erscheint auch da, wo diese Grösse aus den

Versuchen nur einmal berechnet werden konnte, die Genauigkeit hinreichend.

Als Beispiel einer einzelnen Beobachtung ist im Folgenden eine Messung an Propionsäure im Dampf von Dimethylanilin mit allen Einzeltheilen angegeben.

*Rohrcaliber.* Ein Quecksilberfaden von 20,4 mm Länge wog bei 18° 1,4295 g bei einer Meniscushöhe von 0,8 mm. Der Querschnitt des Rohres ist also

$$= 1{,}4295 : (13{,}594 \,.\, 20{,}4) = 5{,}15.$$

Die beiden Meniscen an den Enden des Fadens betragen daher $2/3 \,.\, 5{,}15 \,.\, 0{,}8 = 2{,}75$ cmm, also der ganze Faden (mit Berücksichtigung dieser Correction)

$$(1{,}4295 : 13{,}594) = 105{,}16 + 2{,}75 = 107{,}91.$$

Der Raum zwischen zwei Theilstrichen ist also

$$= 107{,}91 : 20{,}4 = \mathbf{5{,}29\ cmm.}$$

In das zugeschmolzene Ende gebracht, ging derselbe Quecksilberfaden bis *Theilstrich* 15,6. Mit Berücksichtigung der Correction für den Meniscus entspricht dieser Theil des Rohres also einem Volumen von

$$105{,}16 + 1{,}37 = \mathbf{106{,}53\ cmm.}$$

In dieses Rohr wurde eine Menge Propionsäure gebracht, welche bis Theilstrich 61,6 und bei Umkehrung des Rohres bis Theilstrich 367,1 reichte bei einer Meniscushöhe von 1 mm. Das Volumen der Füllung ist also

106,53 cmm

$+ (61{,}6 - 15{,}6 - 1{,}5)$ (Rohrcalibercorrection) . 5,29 cmm

$+ 1/3 \,.\, 5{,}29 \,.\, 1{,}0$ cmm (Meniscuscorrection)

**= 343,69 cmm.**

Hieraus ergiebt sich durch Multiplication mit dem an der Mohr'schen Waage bestimmten specifischen Gewicht der Propionsäure 1,005, das Gewicht der Füllung 350,47 mg. Die Correction wegen des im Rohr vorhandenen Dampfes beträgt 1,4 mg, das corrigirte Gewicht ist also 351,87 mg.

In das mit Dimethylanilin geheizte Dampfrohr gebracht, zeigte die Flüssigkeit folgenden Stand:

| | Theilstrich | Temperatur |
|---|---|---|
| 1. Versuch: | 75,0 | 190,0 |
| | 75,2 | |
| | 75,4 | 190,5 |
| 2. Versuch: | 75,6 | 190,5 |
| | 75,7 | 190,7 |
| | 75,7 | 191,0 |
| | 75,7 | |
| | 75,8 | 191,3 |
| 3. Versuch: | 75,4 | 190,5 |
| | 75,6 | 190,7 |
| | 75,7 | 191,0 |
| | eine Minute constant | |
| | 75,8 | 191,5 |

Hieraus ergiebt sich der Stand

75,7 bei 191,0°

oder vielmehr bei 190° (corrigirter Temperatur).

Hieraus berechnet sich

$V a = 343{,}69 + (75{,}7 - 61{,}6 - 0{,}5)$ (Calibercorrection) $. 5{,}29$

$= \mathbf{415{,}6\ cmm.}$

$V_b = 343{,}69$

$+ (367{,}1 - 75{,}7 - 1{,}5)$ (Calibercorrection) $. 5{,}29$

$- 2/3 . 5{,}29 . 1{,}0$ (Meniscuscorrection)

$= \mathbf{1874{,}80\ cmm.}$

Durch Division von $V a$ und $V_b$ durch das Gewicht der Füllung ergiebt sich

$$S a = \mathbf{1{,}1812}, \qquad S_b = \mathbf{5{,}3281}.$$

### Versuchsresultate.

Es wurden folgende Substanzen untersucht: Toluol; Ortho-, Para- und Metaxylol; Propionsäure; normale und Isobuttersäure.

Ausserdem wurden einige Bestimmungen für Isovaleriansäure und Chloroform ausgeführt, welche jedoch unterbrochen werden mussten, bevor sie ein Resultat ergaben.

### I. Toluol.

Die Substanz wurde fractionirt destillirt, 14 Tage über Natrium stehen gelassen und abermals destillirt, wobei sie einen Siedepunkt von 110° zeigte; um eine nachträgliche Verunreinigung durch Feuchtigkeit zu vermeiden, wurde die Substanz über Natrium aufbewahrt. Ihr specifisches Gewicht, mit der Mohr'schen Waage bestimmt, betrug bei 18° 0,8665.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle 1.

| $T$ | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S_a$ | $S_b$ | $S_a$ | $S_b$ | $S_a$ | $S_b$ | $S_a$ | $S_b$ |
| 190° | 1,2318 | 7,0657 | | | 1,2255 | 7,1188 | 1,3476 | 3,3628 |
| 212 | 1,1949 | 7,1026 | | | 1,1751 | 7,1692 | 1,3648 | 3,3456 |
| 237 | | | 1,4318 | 2,5276 | 1,0798 | 7,2645 | 1,3634 | 3,3470 |
| 276 | 0,6685 | 7,6290 | 1,4558 | 2,5036 | | | 1,3207 | 3,3897 |

Tabelle 2.

| $T$ | I | | | | II | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $r$ | $s$ | | $S$ | $r$ | $s$ | |
| 190° | 1,452 | 30,7 | 44,7 | 1.4 | 1,456 | 31,4 | 45,7 | 3.4 |
| 212 | 1,516 | 22,1 | 33,5 | 1.4 | 1,534 | 19,8 | 30,4 | 3.4 |
| 237 | 1,620 | 13,4 | 21,8 | 2.3 | 1,606 | 13 8 | 22 1 | 3 4 |
| 276 | 1,839 | 6,43 | 11,8 | 1.4 | 1,842 | 6,59 | 12,4 | 1.2 |

Tabelle 3.

| $T$ | $S$ | $r$ | $s$ | $D$ | $d$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 190° | 1,455 | 31,1 | 45,2 | 0,687 | 0,022 |
| 212 | 1,525 | 21,0 | 32,0 | 0,656 | 0,031 |
| 237 | 1,613 | 13,6 | 22,0 | 0,620 | 0,045 |
| 276 | 1,841 | 6,51 | 12,1 | 0,543 | 0,082 |

Die erste Tabelle enthält die aus der Beobachtung an vier Versuchsreihen entnommenen Werthe von $S_a$ und $S_b$, die zweite die hieraus berechneten Grössen $S$, $r$ und $s$, wobei die letzte Columne die Nummern der Beobachtungsreihen angiebt, welche der Berechnung zu Grunde liegen. In der dritten Tabelle sind die aus beiden Berechnungen gezogenen Mittelwerthe von $S$, $r$ und $s$, sowie deren reciproke Werthe, die Dichten $D = 1/S$ und $d = 1/s$ zusammengestellt. Trägt man diese Werthe $D$ und $d$ in einem Coordinatensystem, dessen Ordinaten die Temperaturen sind, als Abscissen auf, so sollen nach einem von Matthias aufgestellten Gesetz[1]) die Mittelwerthe $(D + d)/2$ auf einer Geraden liegen. Dieses Gesetz zeigte sich hier wie bei allen anderen untersuchten Substanzen vollständig bestätigt, wie nachstehende Tabelle zeigt, in welcher die erste Columne die beobachteten, die zweite die nach der Formel

$$\Delta = 0{,}4464 - 0{,}000483\ t$$

berechneten Werthe von $(d + D)/2$ zeigt:

Tabelle 4.

| | | |
|---|---|---|
| 190° | 0,3547 | 0,3546 |
| 212 | 0,3435 | 0,3440 |
| 237 | 0,3328 | 0,3319 |
| 276 | 0,3128 | 0,3131 |

Da also die Curve, welche die Dichten als Function der Temperatur darstellt, einen geradlinigen Durchmesser hat, so ist die Annahme naheliegend, dass die Curve eine Parabel sei; thatsächlich haben Cailletet und Matthias[1]) für eine Reihe von Substanzen die Formel $d = \alpha - \beta t - \gamma \sqrt{\vartheta - t}$ bestätigt gefunden, wobei sie allerdings für den der Flüssigkeit entsprechenden Curvenast andere Constanten $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ annahmen als für den Theil, welcher dem Dampf entspricht; ($\vartheta$ bedeutet die kritische Temperatur). Um diese Gesetzmässigkeit zu prüfen, wurden die Constanten der Parabel $y^2 = mx + ny$ bestimmt, welche auf ein schiefwinkliges Coordinatensystem be-

1) E. Mathias, Compt. rend. **115.** p. 35. 1890.
1) L. Cailletet u. E. Matthias, Compt. rend. **104.** p. 1563. 1887.

zogen ist, dessen eine Axe dem Durchmesser $\Delta = a - t \operatorname{tg} a$ parallel ist, sodass

$$y = d + t \operatorname{tg} \alpha, \quad x = \frac{t}{\cos a}$$

ist. Die Scheitelcoordinaten dieser Parabel sind

$$\frac{n}{2} = a \quad \text{und} \quad -\frac{n^2}{4m} = \frac{\vartheta}{\cos a}$$

($\vartheta$ kritische Temperatur); also $n = 2a = 0{,}8928$

$$m' = \frac{m}{\cos a} = \frac{y^2 - n y}{t}.$$

Setzt man in dieser Gleichung nacheinander die vier beobachteten Werthe von $d$ bez. $D$ ein, so erhält man

$$m' = 0{,}0004680 = 0{,}0004659$$
$$m' = 0{,}0004804 = 0{,}0004820$$
$$m' = 0{,}0004959 = 0{,}0004904$$
$$m' = 0{,}0005293 = 0{,}0005302.$$

Die Werthe der Constante werden also immer grösser, wenn man von niedrigen zu höheren Temperaturen fortschreitet, was auf eine regelmässige Abweichung von der Parabelgestalt deutet. Diese Abweichung ist sehr bedeutend; denn berechnet man mit dem Mittelwerth von $m' = 0{,}000\,493\,2$ die kritische Temperatur $d = -(n^2/4m')$, so findet man $452^0$ anstatt des beobachteten[1]) Werthes $320^0$. Die Curve, welche die Dichten als Function der Temperatur darstellt, ist also im Vergleich mit dieser Parabel erheblich abgeplattet; sie wurde aus den beobachteten Werthen $D$ und $d$ auf graphischem Wege für das Intervall $190^0$ bis $280^0$ construirt. Die aus der Curve abgelesenen Werthe von $D$ und $d$ und ihre reciproken Werthe $S$ und $s$ sind in beistehender Tabelle für Intervalle von $10^0$ angegeben; die Curve selbst ist beigefügt. In einer zweiten Tabelle sind die aus der Curve entnommenen Werthe von $S$ und $s$ mit den aus der Beobachtung direct abgeleiteten verglichen.

---

1) Pawlowski, Chem. Ber. **21.** p. 2141. 1888.

Tabelle 5.

| $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ | $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 190 | 0,687 | 0,022 | 1,455 | 45,5 | 240 | 0,614 | 0,048 | 1,629 | 20,8 |
| 200 | 0,672 | 0,026 | 1,488 | 38,5 | 250 | 0,594 | 0,057 | 1,684 | 17,5 |
| 210 | 0,658 | 0,030 | 1,520 | 33,3 | 260 | 0,574 | 0,066 | 1,742 | 15,1 |
| 220 | 0,644 | 0,035 | 1,553 | 28,6 | 270 | 0,554 | 0,076 | 1,805 | 13,2 |
| 230 | 0,630 | 0,040 | 1,587 | 25,0 | 280 | 0,534 | 0,085 | 1,873 | 11,8 |

Tabelle 6.

| $T$ | Beobachtet | | Aus der Curve | |
|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $s$ | $S$ | $s$ |
| 190 | 1,455 | 45,2 | 1,455 | 45,5 |
| 212 | 1,525 | 32,0 | 1,527 | 32,4 |
| 237 | 1,613 | 22,0 | 1,616 | 22,1 |
| 276 | 1,841 | 12,1 | 1,846 | 12,3 |

II. Orthoxylol.

Reinigung: die drei isomeren Xylole, welche technisch in chemisch reinem Zustande hergestellt werden[1]), zeigten bei der Destillation so constante Siedepunkte, dass eine Fractionirung nicht nöthig schien; der Siedepunkt lag für Orthoxylol bei 141°; das specifische Gewicht betrug bei 18° 0,8790. Die Abwesenheit der Isomeren wurde durch die Reactionen mit verdünnter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure festgestellt, welche das Orthoxylol zu einer gelben Flüssigkeit lösen, während die Metaverbindung nur von der Schwefelsäure angegriffen wird, nicht von der Salpetersäure, und Paraxylol gegen beide beständig ist. In den nachfolgenden Tabellen sind die Resultate ebenso wie für Toluol zusammengestellt. Tab. 7 zeigt die beobachteten Werthe $Sa$ und $Sb$, Tab. 8 die hieraus berechneten Grössen $S$, $r$ und $s$; eine zweimalige Berechnung war nur für 276° möglich. Tab. 9 enthält die Mittelwerthe der berechneten Grössen $S$, $r$ und $s$ nebst ihren Reciproken, $D$ und $d$. Es wurde wieder die Curve dieser Dichten construirt, deren Durchmesser der Gleichung

$$\Delta = 0{,}4578 - 0{,}000\,481\,t$$

1) Die Xylole stammen aus der Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz.

Tabelle 7.

| $T$ | 1 | | 2 | | 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Sa$ | $Sb$ | $Sa$ | $Sb$ | $Sa$ | $Sb$ |
| 190 | 1,1891 | 10,4329 | | | 1,3279 | 3,4033 |
| 212 | 1,1462 | 10,4758 | | | 1,3527 | 3,3785 |
| 237 | | | 1,1309 | 9,0791 | 1,3663 | 3,3649 |
| 276 | 0,7509 | 10,8711 | 0,8808 | 9,3292 | 1,3862 | 3,3450 |

Tabelle 8.

| $T$ | I | | | | II | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $r$ | $s$ | | $S$ | $r$ | $s$ | |
| 190 | 1,390 | 53,1 | 73,9 | 1.3 | | | | |
| 212 | 1,451 | 34,4 | 49,9 | 1.3 | | | | |
| 237 | 1,505 | 24,3 | 36,5 | 2.3 | | | | |
| 276 | 1,669 | 11,8 | 19,8 | 1.3 | 1,669 | 11,8 | 19,8 | 2.3 |

Tabelle 9.

| $T$ | $S$ | $r$ | $s$ | $D$ | $d$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 190 | 1,390 | 53,1 | 73,9 | 0,719 | 0,013 |
| 212 | 1,451 | 34,4 | 49,9 | 0,689 | 0,020 |
| 237 | 1,505 | 24,3 | 36,5 | 0,664 | 0,027 |
| 276 | 1,669 | 11,8 | 19,8 | 0,599 | 0,051 |

Tabelle 10.

| $T$ | $\frac{d+D}{2}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|
| 190 | 0,3663 | 0,3664 |
| 212 | 0,3546 | 0,3558 |
| 237 | 0,3459 | 0,3438 |
| 276 | 0,3249 | 0,3250 |

Tabelle 11.

| $T$ | $S$ | $s$ | $D$ | $d$ | $T$ | $S$ | $s$ | $D$ | $d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 190 | 1,396 | 71,4 | 0,716 | 0,014 | 240 | 1,524 | 35,7 | 0,656 | 0,028 |
| 200 | 1,418 | 62,5 | 0,705 | 0,016 | 250 | 1,560 | 29,4 | 0,641 | 0,034 |
| 210 | 1,441 | 52,6 | 0,694 | 0,019 | 260 | 1,600 | 25,0 | 0,625 | 0,040 |
| 220 | 1,466 | 47,6 | 0,682 | 0,021 | 270 | 1,642 | 21,7 | 0,609 | 0,046 |
| 230 | 1,493 | 41,7 | 0,670 | 0,024 | 280 | 1,686 | 19,2 | 0,593 | 0,052 |

entspricht. Die nach dieser Formel berechneten Werthe sind in Tab. 10 mit den aus der Beobachtung sich ergebenden Grössen $(d + D)/2$ verglichen und zeigen die Richtigkeit des Matthias'schen Gesetzes für Orthoxylol. Aus der Curve sind die Werthe $d$ und $D$ für Intervalle von $10^0$ abgelesen und die zugehörigen Grössen $s$ und $S$ berechnet (Tab. 11). Die

letzte Zusammenstellung vergleicht wieder die direct beobachteten Werthe mit den aus der Curve erhaltenen; die Curve selbst ist beigefügt.

Tabelle 12.

| $T$ | Beobachtet | | Aus der Curve | |
|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $s$ | $S$ | $s$ |
| 190° | 1,390 | 73,9 | 1,396 | 71,4 |
| 212 | 1,451 | 49,9 | 1,446 | 51,6 |
| 237 | 1,505 | 36,5 | 1,515 | 37,5 |
| 276 | 1,669 | 19,8 | 1,669 | 20,2 |

### III. Paraxylol.

Die Reinigung und Prüfung auf Abwesenheit der Isomeren ist dieselbe wie bei Orthoxylol.

Siedepunkt: 137°.
Specifisches Gewicht bei 18°: 0,8620.
Schmelzpunkt: 13,0°.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte bei dreimaliger Wiederholung des Versuches nicht die geringste Abweichung, was wohl den sichersten Beweis für die Reinheit der Substanz bildet.

Es folgen die gleichen Tabellen wie für die beiden zuerst untersuchten Stoffe.

Tabelle 13.

| $T$ | 1 | | 2 | |
|---|---|---|---|---|
| | $S_a$ | $S_b$ | $S_a$ | $S_b$ |
| 190° | 1,3444 | 5,7651 | 1,2590 | 7,5664 |
| 212 | 1,3479 | 5,7616 | 1,2469 | 7,5785 |
| 237 | 1,3532 | 5,2976 | 1,1985 | 7,6269 |
| 276 | 1,2884 | 5,3624 | 1,0098 | 7,8156 |

Tabelle 14.

| $T$ | $S$ | $r$ | $s$ | $D$ | $d$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 190° | 1,618 | 21,1 | 34,1 | 0,618 | 0,029 |
| 212 | 1,668 | 18,0 | 30,0 | 0,599 | 0,033 |
| 237 | 1,705 | 15,1 | 25,7 | 0,586 | 0,039 |
| 276 | 1,898 | 8,80 | 16,7 | 0,527 | 0.060 |

Der Durchmesser entspricht der Gleichung

$$\Delta = 0{,}3902 - 0{,}00344\ t.$$

Der Werth von $\Delta$ für 237° weicht von dem beobachteten $(d+D)/2$ ziemlich stark ab. Da diese Abweichung jedoch unter allen verglichenen Werthen vereinzelt dasteht, so ist sie wohl auf einen Fehler im Versuch zurückzuführen; dieselbe Abweichung zeigt sich in der letzten Tabelle zwischen den beobachteten und den aus der Curve abgelesenen Werthen von $S$.

Tabelle 15.

| $T$ | $\frac{d+D}{2}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|
| 190° | 0,3237 | 0,3248 |
| 212 | 0,3163 | 0,3172 |
| 237 | 0,3127 | 0,3086 |
| 276 | 0,2933 | 0,2952 |

Tabelle 16.

| $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ | $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 190° | 0,620 | 0,028 | 1,613 | 35,7 | 240° | 0,575 | 0,041 | 1,739 | 24,4 |
| 200 | 0,612 | 0,030 | 1,634 | 33,3 | 250 | 0,562 | 0,045 | 1,779 | 22,2 |
| 210 | 0,603 | 0,032 | 1,658 | 31,3 | 260 | 0,548 | 0,051 | 1,825 | 19,6 |
| 220 | 0,594 | 0,035 | 1,684 | 28,6 | 270 | 0,534 | 0,057 | 1,873 | 17,5 |
| 230 | 0,585 | 0,038 | 1,710 | 26,3 | 280 | 0,520 | 0,062 | 1,923 | 16,1 |

Tabelle 17.

| $T$ | Beobachtet | | Aus der Curve | |
|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $s$ | $S$ | $s$ |
| 190° | 1,618 | 34,1 | 1,613 | 35,7 |
| 212 | 1,668 | 30,0 | 1,663 | 30,8 |
| 237 | 1,705 | 25,7 | 1,730 | 24,9 |
| 276 | 1,898 | 16,7 | 1,903 | 16,6 |

### IV. Metaxylol.

Die Reinigung ist dieselbe wie bei den Isomeren.

Siedepunkt: 138°.

Specifisches Gewicht bei 18°: 0,8667.

Tabelle 18.

| $T$ | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S_a$ | $S_b$ | $S_a$ | $S_b$ | $S_a$ | $S_b$ | $S_a$ | $S_b$ |
| 190 | | | 1,3011 | 5,9961 | 1,3918 | 1,9251 | 1,4032 | 1,5822 |
| 212 | | | 1,3028 | 4,9944 | 1,4291 | 1,8878 | 1,4415 | 1,5439 |
| 237 | 1,4053 | 3,0260 | 1,2981 | 4,9991 | | | 1,4948 | 1,4906 |
| 276 | 1,4322 | 2,9991 | 1,2249 | 5,0723 | | | | |

Tabelle 19.

| $T$ | I | | | | II | | | | III | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $r$ | $s$ | | $S$ | $r$ | $s$ | | $S$ | $r$ | $s$ | |
| 190 | 1,449 | 33,8 | 49,0 | 2.4 | 1,450 | 33,5 | 48,6 | 2.3 | | | | |
| 212 | 1,506 | 24,6 | 37,0 | 2.4 | 1,504 | 24,9 | 37,4 | 2.3 | | | | |
| 237 | 1,570 | 18,4 | 28,9 | 2.4 | 1,582 | 17,2 | 27,1 | 1.4 | 1,578 | 17,4 | 27,5 | 1.2 |
| 276 | 1,732 | 10,0 | 17,3 | 1.2 | | | | | | | | |

Bei der dritten Versuchsreihe (Tabelle 18) war die Luft aus dem Versuchsrohr nicht oder doch nur unvollkommen vertrieben, da dasselbe beim Abschmelzen des Füllapparates an der verengten Stelle sprang. Das Rohr wurde dennoch zugeschmolzen und zu Versuchen verwendet, welche wie aus Tabelle 19, II ersichtlich mit den übrigen vollständig übereinstimmende Resultate ergaben; es scheint daher hier, wie es das Dalton'sche Gesetz verlangt, die Luft ohne Einfluss auf die Dampfentwickelung im Rohr zu sein.

Tabelle 20.

| $T$ | $S$ | $s$ | $D$ | $d$ |
|---|---|---|---|---|
| 190 | 1,449 | 48,8 | 0,690 | 0,020 |
| 212 | 1,505 | 37,2 | 0,664 | 0,027 |
| 237 | 1,577 | 27,8 | 0,634 | 0,036 |
| 276 | 1,732 | 17,3 | 0,577 | 0,058 |

Die Durchmessergleichung wird

$$\Delta = 0{,}4385 - 0{,}000438\ t.$$

Tabelle 21.

| $T$ | $\frac{D+d}{2}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|
| 190 | 0,3552 | 0,3553 |
| 212 | 0,3457 | 0,3457 |
| 237 | 0,3351 | 0,3348 |
| 276 | 0,3175 | 0,3177 |

Tabelle 22.

| $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ | $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 190 | 0,690 | 0,020 | 1,449 | 50,0 | 240 | 0,629 | 0,038 | 1,590 | 26,3 |
| 200 | 0,678 | 0,023 | 1,475 | 44,5 | 250 | 0,615 | 0,043 | 1,626 | 23,3 |
| 210 | 0,666 | 0,026 | 1,501 | 38,5 | 260 | 0,600 | 0,048 | 1,667 | 20,8 |
| 220 | 0,654 | 0,030 | 1,529 | 33,3 | 270 | 0,585 | 0,054 | 1,709 | 18,5 |
| 230 | 0,642 | 0,034 | 1,557 | 29,4 | 280 | 0,570 | 0,060 | 1,754 | 16,7 |

Tabelle 23.

| $T$ | Beobachtet | | Aus der Curve | |
|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $s$ | $S$ | $s$ |
| 190 | 1,449 | 48,8 | 1,449 | 50,0 |
| 212 | 1,505 | 37,2 | 1,506 | 37,4 |
| 237 | 1,577 | 27,8 | 1,580 | 27,2 |
| 276 | 1,732 | 17,3 | 1,736 | 17,4 |

V. Propionsäure.

Die Substanz, von Kahlbaum in Berlin bezogen, zeigte einen zwischen 136 und 142° schwankenden Siedepunkt; sie wurde mehrfach fractionirt destillirt und die mittleren, bei 140° siedenden Theile zu den Versuchen verwendet. Specifisches Gewicht: 1,005.

Tabelle 24.

| $T$ | 1 | | 2 | | 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Sa$ | $Sb$ | $Sa$ | $Sb$ | $Sa$ | $Sb$ |
| 190 | 1,1812 | 5,3281 | 1,2270 | 1,7080 | 1,2396 | 0,8745 |
| 212 | 1,1872 | 5,3221 | 1,2640 | 1,6710 | 1,2824 | 0,8317 |
| 237 | 1,1842 | 5,3251 | 1,3103 | 1,6247 | 1,3448 | 0,7693 |
| 275 | 1,0682 | 5,4412 | 1,4027 | 1,5323 | | |

Tabelle 25.

| $T$ | I | | | | II | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $r$ | $s$ | | $S$ | $r$ | $s$ | |
| 190 | 1,249 | 78,6 | 98,1 | 1.2 | 1,251 | 76,9 | 96,2 | 1.3 |
| 212 | 1,299 | 47,3 | 61,5 | 1.2 | 1,300 | 46,9 | 61,0 | 1.3 |
| 237 | 1,366 | 29,3 | 40,0 | 1.2 | 1,372 | 28,5 | 39,2 | 1.3 |
| 275 | 1,534 | 11,7 | 17,9 | 1.2 | | | | |

Tabelle 26.

| $T$ | Mittelwerthe | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $r$ | $s$ | $D$ | $d$ |
| 190 | 1,250 | 77,7 | 97,2 | 0,800 | 0,0103 |
| 212 | 1,300 | 47,1 | 61,2 | 0,769 | 0,016 |
| 237 | 1,369 | 28,9 | 39,6 | 0,730 | 0,025 |
| 275 | 1,534 | 11,7 | 17,9 | 0,652 | 0,056 |

Die Gleichung des Durchmessers ist:

$$\Delta = 0{,}5212 - 0{,}000\,605\,t.$$

Tabelle 27.

| $T$ | $\frac{d+D}{2}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|
| 190 | 0,4052 | 0,4053 |
| 212 | 0,3928 | 0,3932 |
| 237 | 0,3779 | 0,3781 |
| 275 | 0,3538 | 0,3533 |

Tabelle 28.

| $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ | $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 190 | 0,800 | 0,0103 | 1,250 | 97,2 | 240 | 0,722 | 0,029 | 1,383 | 34,4 |
| 200 | 0,786 | 0,013 | 1,272 | 77,0 | 250 | 0,703 | 0,036 | 1,422 | 27,8 |
| 210 | 0,772 | 0,016 | 1,295 | 62,5 | 260 | 0,682 | 0,044 | 1,466 | 22,7 |
| 220 | 0,756 | 0,019 | 1,323 | 52,7 | 270 | 0,662 | 0,052 | 1,511 | 19,2 |
| 230 | 0,740 | 0,023 | 1,351 | 43,5 | 280 | 0,642 | 0,060 | 1,558 | 16,7 |

Tabelle 29.

| $T$ | Beobachtet | | Aus der Curve | |
|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $s$ | $S$ | $s$ |
| 190 | 1,250 | 97,2 | 1,250 | 97,2 |
| 212 | 1,300 | 61,2 | 1,301 | 60,6 |
| 237 | 1,369 | 39,6 | 1,373 | 37,1 |
| 275 | 1,534 | 17,9 | 1,534 | 17,9 |

VI. Normale Buttersäure.

Die von Kahlbaum in Berlin bezogene Substanz hatte einen zwischen 159° und 164° schwankenden Siedepunkt; es wurden die mittleren, bei 162° übergehenden Fractionen verwendet. Specifisches Gewicht: 0,969.

Tabelle 30.

| $T$ | I | | II | | III | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Sa$ | $Sb$ | $Sa$ | $Sb$ | $Sa$ | $Sb$ |
| 190 | 1,2484 | 4,2482 | 1,2576 | 2,0155 | 1,2559 | 2,4134 |
| 212 | 1,2689 | 4,2277 | 1,2953 | 1,9788 | 1,2928 | 2,3765 |
| 237 | 1,2784 | 4,2182 | 1,3383 | 1,9358 | 1,3286 | 2,3407 |
| 275 | 1,2905 | 4,2061 | 1,4078 | 1,8663 | | |

Tabelle 31.

| $T$ | I | | | | II | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $r$ | $s$ | | $S$ | $r$ | $s$ | |
| 190 | 1,266 | 238 | 302 | 1.2 | 1,266 | 234 | 297 | 1.3 |
| 212 | 1,319 | 83,6 | 110,4 | 1.2 | 1,324 | 75,6 | 100,2 | 1.3 |
| 237 | 1,390 | 37,7 | 52,4 | 1.2 | 1,393 | 36,7 | 51,2 | 1.3 |
| 275 | 1,502 | 19,8 | 29,9 | 1.2 | | | | |

Tabelle 32.

| $T$ | Mittelwerthe | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $r$ | $s$ | $D$ | $d$ |
| 190 | 1,266 | 236 | 299 | 0,790 | 0,0033 |
| 212 | 1,322 | 79,4 | 106 | 0,757 | 1,0094 |
| 237 | 1,391 | 37,2 | 51,8 | 0,719 | 0,019 |
| 275 | 1,502 | 19,8 | 29,8 | 0,666 | 0,033 |

Die Versuche bei 190° liefern so grosse Werthe von $r$, dass dieselben nur geringe Ansprüche auf Genauigkeit machen können. Der Werth $d_{190} = 0{,}0033$ ist kleiner als die normale Dampfdichte 0,00395; wenn dieser Werth aber auch etwas fehlerhaft sein kann, so lässt sich doch durch diesen Umstand allein das auffällig rasche Abnehmen der Dampfdichte mit der Temperatur nicht erklären.

Die Gleichung des Durchmessers ist:

$$\Delta = 0{,}4953 - 0{,}000528\ t.$$

Tabelle 33.

| $T$ | $\frac{d+D}{2}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|
| 190° | 0,3950 | 0,3950 |
| 212 | 0,3830 | 0,3834 |
| 237 | 0,3690 | 0,3702 |
| 275 | 0,3496 | 0,3501 |

Tabelle 34.

| $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ | $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 190° | 0,790 | 0,0033 | 1,266 | 300 | 240° | 0,713 | 0,020 | 1,403 | 50,0 |
| 200 | 0,774 | 0,006 | 1,292 | 166 | 250 | 0,699 | 0,024 | 1,430 | 41,7 |
| 210 | 0,758 | 0,009 | 1,319 | 111 | 260 | 0,685 | 0,028 | 1,460 | 34,3 |
| 220 | 0,743 | 0,012 | 1,346 | 83,3 | 270 | 0,671 | 0,032 | 1,490 | 31,2 |
| 230 | 0,728 | 0,016 | 1,373 | 62,5 | 280 | 0,657 | 0,036 | 1,520 | 27,8 |

Tabelle 35.

| $T$ | Beobachtet | | Aus der Curve | |
|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $s$ | $S$ | $s$ |
| 190° | 1,266 | 299 | 1,266 | 300 |
| 212 | 1,322 | 106 | 1,324 | 105 |
| 237 | 1,391 | 51,8 | 1,394 | 53,7 |
| 275 | 1,502 | 29,8 | 1,500 | 29,6 |

### VII. Isobuttersäure.

Der Siedepunkt der von Kahlbaum in Berlin bezogenen Substanz lag zwischen 150° und 157°. Die Säure wurde daher

mehrfach fractionirt destillirt und die bei 153° übergehenden Theile zu den Versuchen verwendet.

Specifisches Gewicht: 0,959.

Tabelle 36.

| $T$ | 1 | | 1 | |
|---|---|---|---|---|
| | $S_a$ | $S_b$ | $S_a$ | $S_b$ |
| 190° | 1,2881 | 1,3678 | 1,2708 | 2,4091 |
| 212 | 1,3293 | 1,3266 | 1,3102 | 2,3697 |
| 237 | 1,3818 | 1,2741 | 1,3440 | 2,3359 |
| 275 | 1,4987 | 1,1572 | 1,4050 | 2,2749 |

Tabelle 37.

| $T$ | $S$ | $r$ | $s$ | $D$ | $d$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 190° | 1,311 | 59,2 | 77,7 | 0,763 | 0,013 |
| 212 | 1,358 | 48,3 | 65,5 | 0,736 | 0,016 |
| 237 | 1,428 | 27,8 | 39,7 | 0,697 | 0,025 |
| 275 | 1,596 | 11,9 | 18,9 | 0,626 | 0,053 |

Die Gleichung des Durchmessers wird

$$\Delta = 0{,}4965 - 0{,}000573\ t.$$

Tabelle 38.

| $T$ | $\frac{D+d}{2}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|
| 190° | 0,3877 | 0,3876 |
| 212 | 0,3760 | 0,3750 |
| 237 | 0,3612 | 0,3607 |
| 275 | 0,3396 | 0,3389 |

Tabelle 39.

| $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ | $T$ | $D$ | $d$ | $S$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 190° | 0,762 | 0,013 | 1,311 | 77,7 | 240° | 0,692 | 0,027 | 1,445 | 37,0 |
| 200 | 0,750 | 0,014 | 1,333 | 71,4 | 250 | 0,673 | 0,033 | 1,486 | 30,3 |
| 210 | 0,738 | 0,015 | 1,355 | 66,7 | 260 | 0,654 | 0,040 | 1,529 | 25,0 |
| 220 | 0,724 | 0,018 | 1,381 | 55,5 | 270 | 0,636 | 0,048 | 1,572 | 20,8 |
| 230 | 0,708 | 0,022 | 1,412 | 45,4 | 280 | 0,618 | 0,057 | 1,618 | 17,5 |

Tabelle 40.

| $T$ | Beobachtet | | Aus der Curve | |
|---|---|---|---|---|
| | $S$ | $s$ | $S$ | $s$ |
| 190° | 1,311 | 77,7 | 1,311 | 77,7 |
| 212 | 1,358 | 65,5 | 1,360 | 64,5 |
| 237 | 1,428 | 39,7 | 1,435 | 39,5 |
| 275 | 1,596 | 18,9 | 1,595 | 19,1 |

**Zur Theorie.**

1. Die Beobachtungen gestatten eine directe Bestimmung der Constanten $a$ und $b$ der van der Waals'schen Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Die Versuche liefern nämlich für das specifische Volumen $v$ zwei Werthe, $S$ für die Flüssigkeit, und $s$ für den Dampf, welche beide derselben Temperatur und demselben Druck entsprechen; also

(I) $$p = \frac{RT}{S-b} - \frac{a}{S^2} = \frac{RT}{s-b} - \frac{a}{s^2}.$$

Ferner gilt für die Sättigungscurve die aus der Thermodynamik bekannte Gleichung:

$$\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = p_1(v_2 - v_1).$$

Setzt man den aus Gleichung (I) genommenen Werth von $p$ hier ein und führt die Integration aus (wobei mit den bisher angewandten Bezeichnungen $v_2 = S$, $v_1 = s$ zu setzen ist), so erhält man

(II) $$RT\log.\left(\frac{S-b}{s-b}\right) + a\frac{s-S}{s.S} = (S-s)\left(\frac{RT}{s-b} - \frac{a}{s^2}\right).$$

Aus den beiden Gleichungen (I) und (II) ergiebt sich durch Elimination von $a$:

$$(s-b)(S-b)\log.\left(\frac{S-b}{s-b}\right) = \frac{2\,S.s\,(S-s)}{s+s} - (S-s)\,b.$$

Da diese Gleichung nicht direct auflösbar ist, so wurden ihre beiden Theile

$$(s-b)\,(S-b)\log\frac{S-b}{s-b}=y$$

und

$$\frac{2\,S\,s\,(S-s)}{S+s}-(S-s)\,b=y$$

als Curven construirt und aus ihrem Schnitt der Werth von $b$ entnommen. Es ist dann ferner

$$a=\frac{R\,T\,S^2\,s^2}{(S-b)\,(s-b)\,(S+s)},$$

$T$ ist hier überall die absolute Temperatur,

$$R=\frac{\text{absolute Gasconstante}}{\text{Moleculargewicht}}=\frac{81{,}49}{m}.$$

Die bei jeder untersuchten Substanz für drei Temperaturen berechneten Werthe der Constanten $b$ und $a$ zeigen untenstehende Tabellen. Hieraus ergiebt sich, dass $b$ mit der Tem-

Tabelle 41.

| $T$ | Toluol | |
|---|---|---|
| | $b$ | $a$ |
| 200° | 1,105 | 2456 |
| 230 | 1,120 | 2365 |
| 270 | 1,145 | 2270 |

Tabelle 42.

| $T$ | Orthoxylol | | Paraxylol | | Metaxylol | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $b$ | $a$ | $b$ | $a$ | $b$ | $a$ |
| 190° | 1,097 | 2311 | 1,185 | 2143 | 1,110 | 2191 |
| 230 | 1,120 | 2291 | 1,210 | 2226 | 1,125 | 2192 |
| 270 | 1,135 | 2183 | 1,295 | 2469 | 1,150 | 2130 |

Tabelle 43.

| $T$ | Propionsäure | | $n$-Buttersäure | | Isobuttersäure | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $b$ | $a$ | $b$ | $a$ | $b$ | $a$ |
| 190° | 0,990 | 3058 | 1,067 | 3451 | 1,040 | 2709 |
| 230 | 1,025 | 3081 | 1,080 | 3002 | 1,072 | 2715 |
| 270 | 1,040 | 2836 | 1,087 | 2752 | 1,100 | 2581 |

peratur langsam wächst, während $a$ im allgemeinen abnimmt; nur bei Paraxylol wird auch $a$ mit der Temperatur grösser. Die „Constanten" sind also nicht vollständig constant, d. h. die Zustandsgleichung entspricht den wirklichen Verhältnissen nur angenähert; dieses Resultat war vorauszusehen, da alle bisherigen Vergleiche der Theorie mit dem Versuch dasselbe ergeben haben. Die zahlreichen anderen, von verschiedenen Autoren nach dem Muster von van der Waals aufgestellten Zustandsgleichungen enthalten stets mehr als zwei Constanten, welche daher aus den hier besprochenen Versuchen mit Hülfe obiger Gleichungen nicht direct berechnet werden können. Da sie ausserdem nur als empirische Formeln aufzufassen sind, so wurde von einem Vergleich derselben mit den experimentellen Resultaten Abstand genommen.

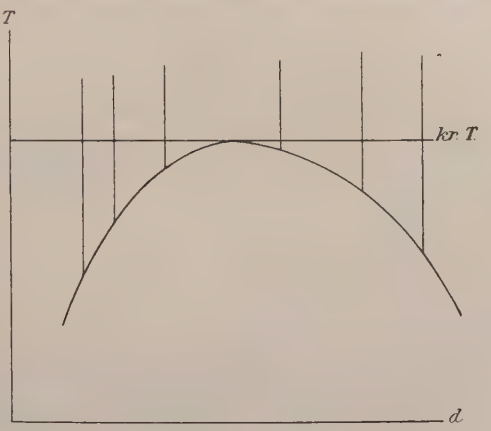


Fig. 8.

2. (*Theorie des kritischen Punktes.* Die Dichte von Flüssigkeit und Dampf im Sättigungszustand stellen sich als Functionen der Temperatur in Form zweier Curven dar, welche nach der herrschenden Theorie an der kritischen Temperatur ineinander übergehen sollen, indem sie dort ein Maximum der jetzt geschlossenen Curve bilden; dieser Maximalpunkt, an dem die Curve die Abscisse der kritischen Temperatur berührt, heisst der kritische Punkt, das ihm entsprechende Volumen das kritische Volumen.

Lässt man nun in einer geschlossenen Röhre, welche eine bestimmte Quantität Substanz theils als Flüssigkeit, theils als Dampf enthält, die Temperatur wachsen, so wird die gleichzeitige Aenderung der Dichten in der Fig. 8 durch zwei Punkte dargestellt, die entlang den beiden Aesten der Sättigungscurve fortschreiten und solange auf ihr bleiben, als im Rohr

Flüssigkeit und Dampf vorhanden sind. Dehnt sich die Flüssigkeit so stark aus, dass sie das ganze Rohr erfüllt, oder verdampft so viel Substanz, dass das Rohr nur mehr Dampf enthält, so hört die eine abbildende Linie auf, während die andere die Sättigungscurve verlässt und entlang der Ordinate weitergeht. Denn jetzt befindet sich eine homogene Substanz von unveränderlichem Gewicht im Rohr von unveränderlichem Volumen, die Dichte ist also constant.

Ist dagegen die Füllung so gewählt, dass beim Erreichen der kritischen Temperatur noch Flüssigkeit und Dampf im Rohr vorhanden sind, so müssen beide Aeste der Sättigungscurve vollständig bis zur kritischen Temperatur durchlaufen werden. Oberhalb dieser Grenze wird die Substanz plötzlich homogen, die abbildende Curve setzt sich also entlang einer Ordinate fort, die nur vom Verhältniss der verwandten Substanzmenge zum Rohrvolumen abhängig ist, also sehr verschiedene Lagen haben kann, da es in der Willkür des Beobachters liegt, wieviel Substanz das Rohr enthält.

Bezeichnen nun $d_1$ und $d_2$ die Dichten von Dampf und Flüssigkeit bei einer Temperatur unterhalb der kritischen, $v_1$ und $v_2$ die von beiden eingenommenen Volumentheile, $V$ das Gesammtvolumen des Rohres, $d$ die Dichte der homogen gewordenen Substanz bei einer Temperatur oberhalb der kritischen, endlich $p$ das Gewicht der Füllung, so ist

$$V d = v_1 d_1 + v_2 d_2 = p ,$$

und da

$$V = v_1 + v_2 ,$$

$$V d = v_2 (d_2 - d_1) + V d_1 ,$$

$$d = d_1 + \frac{(d_2 - d_1) v_2}{V} , \qquad \text{(I)}$$

also

$$d_2 \geqq d \geqq d_1 ,$$

und da $d$ mit der Füllung willkürlich veränderlich ist:

$$d_2 > d_1 .$$

Hierbei kann $d_2$ und $d_1$ bei jeder Temperatur genommen werden, bei welcher noch Flüssigkeit und Dampf im Rohr vorhanden sind, d. h. bis zum Verschwinden des Meniscus. Bezeichnen also $\delta_1$ und $\delta_2$ die Dichten des gesättigten Dampfes

und der Flüssigkeit an der kritischen Temperatur vor diesem Verschwinden der Trennungsfläche, so gilt auch hier:

$$\delta_2 > \delta_1 ,$$

d. h. die Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur sind nicht gleich; die beiden Sättigungscurven gehen nicht ineinander über, sondern treffen die kritische Temperatur in zwei verschiedenen Punkten, $A$ und $B$. (Vgl. Fig. 9.)

Aus Gleichung (I) ergeben sich für die kritische Temperatur die Grenzwerthe von $d$:

$$d = \delta_1 \text{ für } v_2 = 0 ,$$

$$d = \delta_2 \text{ für } v_2 = V, \text{ d. h. } v_1 = 0 ,$$

d. h. die Dichte des gesättigten Dampfes an der kritischen Temperatur ist gleich der Dichte der homogen gewordenen Substanz bei derjenigen Füllung, bei welcher bei der kritischen Temperatur gerade alle Flüssigkeit verdampft ist; die Dichte der Flüssigkeit unter Sättigungsdruck an der kritischen Temperatur ist gleich der Dichte der homogen gewordenen Substanz bei derjenigen Füllung, bei welcher bei der kritischen Temperatur die Flüssigkeit das Rohr gerade ganz ausfüllt.

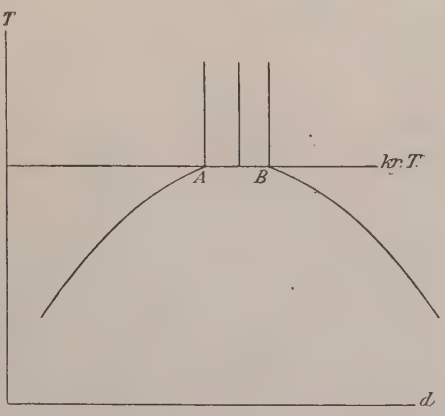


Fig. 9.

Der Deutlichkeit halber sei das Resultat obiger Entwickelung nochmals kurz zusammengefasst:

a) Oberhalb der kritischen Temperatur ist die Dichte der Substanz jedenfalls durch eine Ordinate dargestellt, deren Lage mit der Füllung willkürlich geändert werden kann, etwa durch $Cc$ oder $Dd$ oder etc.; die äussersten möglichen Lagen derselben seien $Aa$ und $Bb$.

b) Unterhalb der kritischen Temperatur sind die Dichten von Flüssigkeit und Dampf nach der herrschenden Theorie durch die Curven $l\,m\,K$ bez. $l'\,m'\,K$ dargestellt. (Vgl. Fig. 10.)

c) Demgegenüber wird behauptet, der Verlauf dieser Curven sei $l\,m\,A$ bez. $l'\,m'\,B$.

Beim Ueberschreiten der kritischen Temperatur findet also in beiden Fällen ein plötzlicher Uebergang der Dichten statt, entweder von $K$ nach einem Punkt zwischen $A$ und $B$, etwa $C$, oder von $A$ und $B$ zugleich nach $C$. Während aber

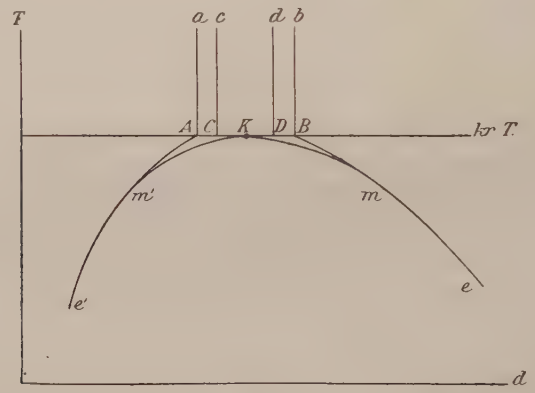



Fig. 10.

gegen diesen letzteren Weg von $A$ und $B$ zu $C$ nichts einzuwenden ist, erweist sich ein Uebergang $KC$ als unmöglich; denn in $K$ hätte die Substanz bereits eine einheitliche Dichte; eine Aenderung derselben im geschlossenen Rohr, d. h. bei constantem Volumen, würde eine Aenderung des Gewichtes in sich schliessen, ist daher unmöglich. Hierdurch ist bewiesen, dass die Sättigungscurve die kritische Temperatur nicht berührt, sondern ihre beiden Aeste sie in zwei verschiedenen Punkten treffen. Den diesen Punkten entsprechenden gesättigten Dichten $\delta_1$ und $\delta_2$ gebührt der Name „kritische Dichten", denn sie gehören als dritte Variable zur „kritischen Temperatur" und zum „kritischen Druck", der ja als Sättigungsdruck bei der kritischen Temperatur definirt ist.

Nach dem Gesetz von Matthias[1]) wird die „kritische

1) E. Matthias, Compt. rend. **115.** p. 35. 1890.

Dichte“ als Schnittpunkt des Durchmessers mit der kritischen Temperatur bestimmt; diese Dichte

$$\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$$

entspricht offenbar dem Mittelpunkt von $A\,B$. Aus Gleichung (I)

$$d = \frac{d_1 + (d_2 - d_1)\,v_2}{V}$$

ersieht man, dass dieser Mittelwerth dann wirklich erreicht wird, wenn $v_1 = v_2$ ist, d. h. der Meniscus gerade in der Mitte der Röhre verschwindet; dieses $\delta$ entspricht dann aber der homogen gewordenen Substanz, keinem gesättigten Zustand und bildet daher mit der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck keinen möglichen Zustand der Substanz; daher verdient $\delta$ auch nicht den Namen einer „kritischen“ Dichte.

Jede experimentelle Bestimmung, welche den verschwindenden Meniscus beobachtet, muss die Grössen $\delta_1$ und $\delta_2$ liefern. Denn da sie auf der Beobachtung einer Trennungsfläche beruht, so setzt sie noch zwei getrennte Theile, Flüssigkeit und Dampf, voraus. Dennoch behaupten verschiedene Autoren auf Grund ihrer Versuche, die Dichten von Flüssigkeit und Dampf seien an der kritischen Temperatur gleich, so Amagat[1]) und Young[2]) bei Gelegenheit der Untersuchung von Pentan. Sie finden nämlich, dass bei den höchsten beobachteten Temperaturen beide Grössen so rasch aufeinander zustreben, dass die bei der kritischen Temperatur, welche einige Zehntel, ja einige Hundertstel Grade höher liegen soll, einander gleich würden. Offenbar braucht man die kritische Temperatur nur einige Hundertstel Grade niederer anzunehmen, um zu dem entgegengesetzten Resultat zu gelangen, und da die Erscheinungen im kritischen Zustand eine so genaue Bestimmung dieser Temperatur unmöglich mit Sicherheit ausführen lassen, so muss angesichts der logischen Unmöglichkeit, zu der er führt, dieser Schluss der genannten Beobachter als unstatthaft angesehen

---

1) E. H. Amagat, Compt. rend. **114**. p. 1093 u. 1322. 1892; Physik. Revue. **1**. p. 37. 1892.

2) S. Young, Journ. Chem. Soc. **71**. p. 446. 1897.

werden. Hier ist hervorzuheben, dass wenn auch wenige Bruchtheile eines Grades über der letzten beobachtbaren Temperatur die Dichtecurven ineinander übergehen würden, doch ihre thatsächlich gefundenen Endwerthe nicht in gleichem Maasse nahe aneinander liegen, da die Curven hier eben sehr flach verlaufen.

Battelli [1]) führt für die Gleichheit der kritischen Dichten einen theoretischen Grund an. Er sagt: In Gleichung

$$A u \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) = 0 ,$$

wo $u$ die Differenz der specifischen Volumina bedeutet, muss entweder $u$ oder der Klammerausdruck $= 0$ sein; letzterer lässt sich berechnen und ist nicht $= 0$; also ist $u = 0$. Die angeführte Gleichung ist offenbar aus der bekannten Beziehung abgeleitet:

$$r = T u \frac{dp}{dt} ,$$

wo $r$ die Verdampfungswärme bedeutet. Zerlegt man dieselbe in die innere Verdampfungswärme $\varrho$, welche die Energie der Molecüle vermehrt, und die äussere, welche die Ausdehnungsarbeit $p u$ leistet, und setzt an der kritischen Temperatur $\varrho = 0$, so erhält man die von Battelli angeführte Gleichung. Offenbar liegt aber in der Voraussetzung $\varrho = 0$ bereits die Annahme, dass Dampf und Flüssigkeit identisch sind, der Schluss von Battelli ist also nicht stichhaltig.

Auch die Darstellung von Stoletow [2]) in seiner Arbeit über den kritischen Zustand ist nicht einwurfsfrei. Er nimmt nämlich an, die abbildende Curve gehe nur dann durch den „kritischen Punkt", wenn der Meniscus in der Mitte des Rohres verschwindet, während sie in jedem anderen Fall die kritische Temperatur an einem etwas seitwärts gelegenen Punkt überschreite. Da aber unterhalb der kritischen Temperatur stets Flüssigkeit und Dampf im gesättigten Zustand vorhanden sind, so ist hier ein Abweichen von der

1) A. Battelli, Physik. Revue 1. p. 264. 1892.
2) A. G. Stoletow, Physik. Revue 2. p. 44. 1892.

Sättigungscurve unmöglich, die Dichten sind durch die Temperatur allein vollständig bestimmt; erst oberhalb derselben werden sie von der Füllung abhängig, erst hier also kann die abbildende Curve sich verzweigen.

Eine vollständig hiervon verschiedene Auffassung vertritt Boltzmann in den „Vorlesungen über Gastheorie", II, p. 21: Er nimmt an, der Meniscus verschwinde überhaupt nicht wirklich in der Röhre, sondern wandere auch bei der kritischen Temperatur stets nach einem Ende, wobei er jedoch so undeutlich würde, dass man ihn in den letzten Momenten nicht mehr sehen soll. Diese Darstellung ist der einzige Ausweg, bei welchem die Annahme *einer* kritischen Dichte bestehen kann, scheint aber den Versuchsresultaten direct zu widersprechen; denn aus den Angaben der verschiedenen Experimentatoren ergiebt sich, dass der Meniscus an einer *ganz bestimmten* Stelle im Rohr verschwindet.

Ueberträgt man die ausgeführten Betrachtungen in ein Coordinatensystem mit Druck und specifischem Volumen als Variablen, so ergiebt sich eine der früheren ganz ähnliche Figur: die beiden Grenzcurven vereinigen sich nicht, da für den kritischen Druck die Dichten nicht gleich sind, sie sind vielmehr durch das horizontale Stück der kritischen Isotherme verbunden. Die Curve hat also kein bestimmtes Maximum, die Annahme von van der Waals, dass am „kritischen" Punkt

$$(1) \quad \frac{dp}{dv} = 0\,, \qquad (2) \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

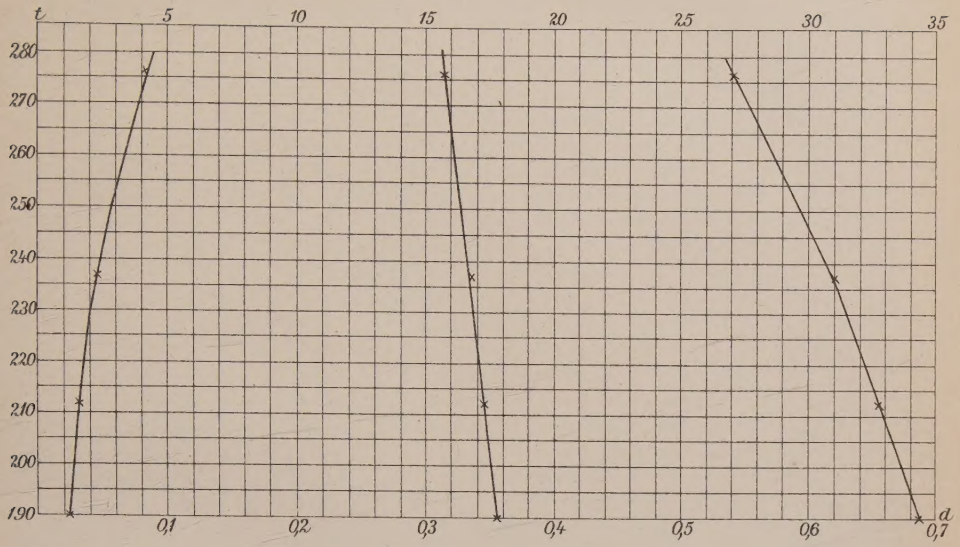
sei, wird hinfällig; denn die erste Gleichung gilt für alle Punkte auf $AB$, die zweite für keinen, ein „kritischer Punkt" existirt nicht. Van der Waals hat aus obigen Gleichungen den Zusammenhang der kritischen Grössen mit den Constanten seiner Zustandsgleichung abgeleitet, hieraus die reducirte Zustandsgleichung und schliesslich die Theorie der correspondirenden Zustände.

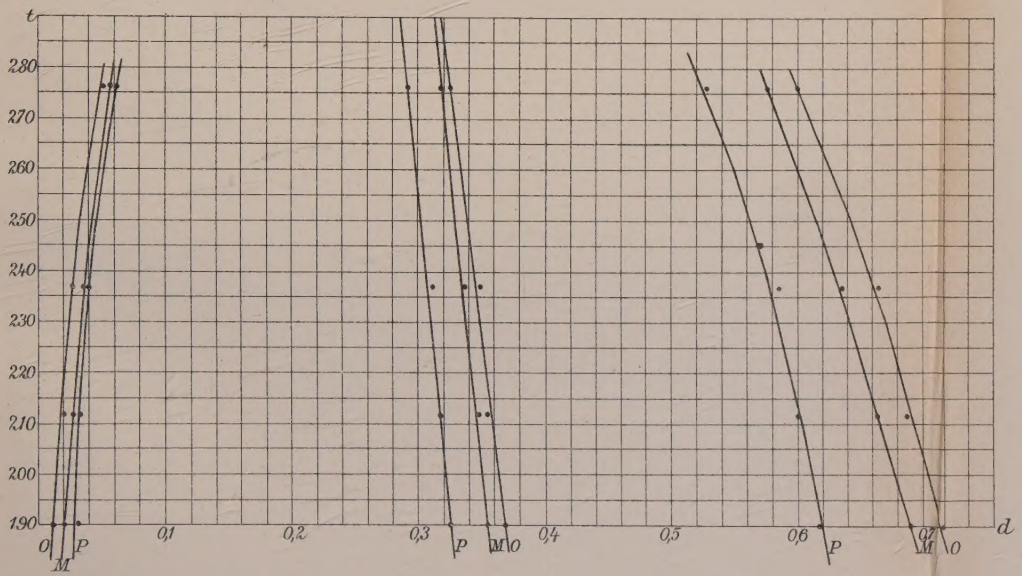
Die Grundlage dieser ganzen Entwickelung wird daher hinfällig; dagegen lässt sich aus dem vorhergehenden kein Schluss gegen die van der Waals'sche Anschauung ziehen, dass es möglich sei, die individuellen Constanten der Substanz

aus der Zustandsgleichung durch Einführung der kritischen Grössen zu entfernen; als solche müssen dann aber neben Temperatur und Druck die beiden kritischen Dichten von Flüssigkeit und Dampf angesehen werden. Erst wenn der Zusammenhang dieser Grössen mit den Constanten der (richtigen) Zustandsgleichung ermittelt ist, lässt sich die Frage entscheiden, ob eine „reducirte“ Zustandsgleichung und „correspondirende“ Zustände existiren.

Es erübrigt mir, dem Leiter des Institutes, Hrn. Professor Dr. E. von Lommel, sowie Hrn. Professor Dr. L. Graetz, von dem die Anregung zu dieser Arbeit ausging, meinen Dank für ihre liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

I. Dichtecurven und Durchmesser für Toluol.




II. Dichtecurven und Durchmesser für Ortho-, Para- und Meta-Xyol.